

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-68232

(P2000-68232A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 21/28

識別記号

3 0 1

F I

H 0 1 L 21/28

テマコード*(参考)

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-206838

(22) 出願日 平成11年7月21日(1999.7.21)

(31) 優先権主張番号 9 8 P 2 9 5 2 7

(32) 優先日 平成10年7月22日(1998.7.22)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 9 9 P 9 1 8 4

(32) 優先日 平成11年3月18日(1999.3.18)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 李 將 銀

大韓民国京畿道水原市八達区仁溪洞550-

179番地仁溪聯立ナ棟103號

(72) 発明者 鄭 周 赫

大韓民国京畿道水原市長安區亭子洞440-

301番地 東信アパート209棟1214號

(72) 発明者 徐 泰 旭

大韓民国京畿道水原市勸善區勸善洞1270番

地 碧山アパート401棟804號

(74) 代理人 100072349

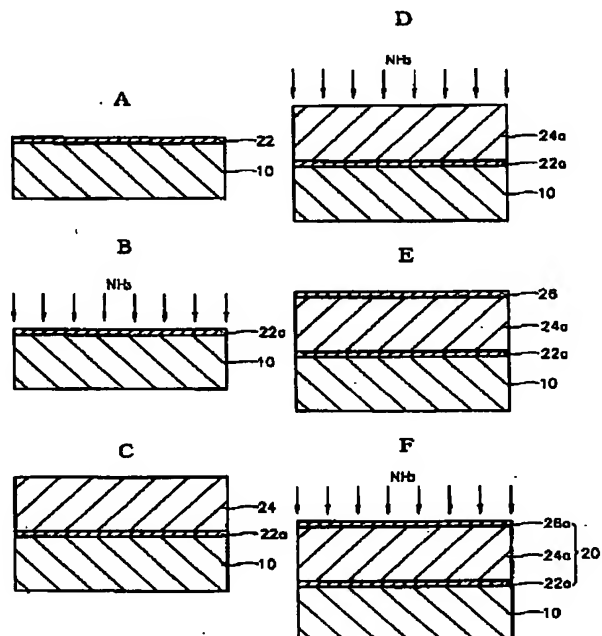
弁理士 八田 幹雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 多層T i N膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 多段階CVD方法による多層T i N膜の形成方法及びこれを用いた半導体素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 下地膜が形成された半導体基板上に多段階CVD方法によって多層T i N膜を形成する。多層T i N膜を形成するために、前記下地膜の直上に第1 T i N膜を形成した後、NH₃アニーリングして下地膜保護T i N膜を形成し、前記下地膜保護T i N膜上に第2 T i N膜を形成した後、NH₃アニーリングしてメインT i N膜を形成する。前記第1 T i N膜を形成するために使用されるソースガスは前記第2 T i N膜を形成するためのソースガスよりT i C l₄ガス対NH₃ガス流量比がさらに小さい。本発明に係る多層T i N膜を半導体素子の製造に適用するために、半導体基板上にコンタクトホールを備えた絶縁膜を形成する。前記コンタクトホールの内壁にT i N膜を形成する。多段階CVD方法で前記T i N膜上に多層T i N膜を形成する。前記多層T i N膜上に金属プラグを形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 TiCl_4 対 NH_3 の第1流量比を形成するよう各々第1流量の TiCl_4 および NH_3 よりなる第1混合ガスに基板を露出させることにより、前記基板上に第1 TiN 膜を蒸着する段階と、

NH_3 のみよりなるガスに前記第1 TiN 膜を露出させることにより、前記第1 TiN 膜をアニーリングする段階と、

前記第1流量比よりも大きい TiCl_4 対 NH_3 の第2流量比を形成するよう各々第2流量の TiCl_4 および NH_3 よりなる第2混合ガスに前記第1 TiN 膜を露出させることにより、前記第1 TiN 膜の上に第2 TiN 膜を蒸着する段階とを含むことを特徴とする多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項2】 NH_3 のみよりなるガスに前記第2 TiN 膜を露出させることにより、前記第2 TiN 膜をアニーリングする段階と、

前記第2流量比よりも小さい TiCl_4 対 NH_3 の第3流量比を形成するよう各々第3流量の TiCl_4 および NH_3 よりなる第3混合ガスに前記第2 TiN 膜を露出させることにより、前記第2 TiN 膜の上に第3 TiN 膜を蒸着する段階とをさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項3】 前記第2 TiN 膜は、前記第1 TiN 膜および前記第3 TiN 膜よりも厚いことを特徴とする請求項2に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項4】 前記第1 TiN 膜を蒸着する段階前に、 NH_3 のみよりなるガスに前記基板を露出させる段階をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項5】 前記第1 TiN 膜を蒸着する前に、 $530 \sim 680^\circ\text{C}$ の温度下で60秒間、 NH_3 のみよりなるガスに前記基板を露出させる段階をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項6】 前記第1流量比は、前記第3流量比と同じであることを特徴とする請求項2に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項7】 前記第1流量比は、 $0.02 \sim 0.05$ の範囲内で選択されることを特徴とする請求項1に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項8】 TiCl_4 対 NH_3 の第1流量比を形成するよう各々第1流量の TiCl_4 および NH_3 よりなる第1混合ガスに基板を露出させることにより、前記基板上に第1 TiN 膜を蒸着する段階と、

前記第1流量比よりも大きい TiCl_4 対 NH_3 の第2流量比を形成するよう各々第2流量の TiCl_4 および NH_3 よりなる第2混合ガスに前記第1 TiN 膜を露出させることにより、前記第1 TiN 膜の上に第2 TiN 膜を蒸着する段階とを含むことを特徴とする多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項9】 NH_3 のみよりなるガスに前記第2 TiN 膜を露出させることにより、前記第2 TiN 膜をアニーリングする段階と、

前記第2流量比よりも小さい TiCl_4 対 NH_3 の第3流量比を形成するよう各々第3流量の TiCl_4 および NH_3 よりなる第3混合ガスに前記第2 TiN 膜を露出させることにより、前記第2 TiN 膜の上に第3 TiN 膜を蒸着する段階とをさらに含むことを特徴とする請求項8に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項10】 前記第2 TiN 膜は、前記第1 TiN 膜および前記第3 TiN 膜よりも厚いことを特徴とする請求項9に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項11】 前記第1 TiN 膜を蒸着する段階前に、 NH_3 のみよりなるガスに前記基板を露出させる段階をさらに含むことを特徴とする請求項8に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項12】 前記第1 TiN 膜を蒸着する前に、 $530 \sim 680^\circ\text{C}$ の温度下で60秒間、 NH_3 のみよりなるガスに前記基板を露出させる段階をさらに含むことを特徴とする請求項8に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項13】 前記第1流量比は、前記第3流量比と同じであることを特徴とする請求項9に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項14】 前記第1流量比は、 $0.02 \sim 0.05$ の範囲内で選択されることを特徴とする請求項9に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項15】 前記第2 TiN 膜を蒸着する前に、 $530 \sim 680^\circ\text{C}$ の温度下で NH_3 よりなるガスに前記第1 TiN 膜を露出させることにより、前記第1 TiN 膜をアニーリングする段階をさらに含むことを特徴とする請求項8に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項16】 $530 \sim 680^\circ\text{C}$ の温度下で、 NH_3 よりなるガスに前記第2 TiN 膜を露出させることにより、前記第2 TiN 膜をアニーリングする段階をさらに含むことを特徴とする請求項15に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項17】 前記第1流量比は、 $0.02 \sim 0.05$ の範囲内で選択されることを特徴とする請求項16に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項18】 前記第2 TiN 膜を蒸着する段階前に、 $530 \sim 680^\circ\text{C}$ の温度および 3Torr 以下の圧力下で、 NH_3 よりなるガスに前記第1 TiN 膜を露出させることにより、前記第1 TiN 膜をアニーリングする段階をさらに含むことを特徴とする請求項8に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【請求項19】 前記第1 TiN 膜を蒸着する段階前に、 $530 \sim 680^\circ\text{C}$ の温度および 0.3Torr の圧力下で、 NH_3 のみよりなるガスに前記基板を露出させる段階をさらに含むことを特徴とする請求項18に記載の多層 TiN 膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置の製造方法に係り、特に窒化チタン（本明細書中では、単にTiNともいう）膜の形成方法及びこれを用いる半導体素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の金属配線に必要な金属コンタクトプラグを形成する際、コンタクトホールを充填する金属物質、例えばWの不良な接着特性を向上させるために、通常Ti/TiN構造を有する接着層を採用する。

【0003】従来には、Ti/TiN構造を有する接着層を形成するために、スパッタリング方法のようなPVD (Physical Vapor Deposition) 方法を用いた。しかし、PVD方法によって形成されたTi/TiN膜はステップカバレッジが不良である。従って、縦横比 (aspect ratio) の大きなコンタクトを形成する場合には、Ti/TiN膜を接着層またはバリヤー層として適用した際、コンタクトホールの入口でTi/TiN膜のオーバハング (overhang) が甚だしく発生され、これにより後続のタングステン蒸着工程時コンタクト内に大きなボイドが形成される。また、Ti/TiN膜の不良なステップカバレッジによってコンタクトの底面でTi/TiN膜の厚さが過度に薄くなると後続のタングステン蒸着工程時ソースガスとして使われるWF₆ガスとTi/TiN膜のTiが反応して不導体を形成するか、一部酸化され、これによりTiN膜がリフトされて剥ける現象が発生される。このような現象が発生するとTi/TiN膜がWF₆ガスに対してバリヤーの役割が出来なくなる。

【0004】従って、最近では、化学気相蒸着（本明細書中では、単にCVD (Chemical Vapor Deposition) ともいう）方法によってTiN膜を形成する工程が開発されて量産に適用されている。

【0005】特に、TiCl₄ガスを使用してCVD方法によってTiN膜を形成する方法は優秀なステップカバレッジを有するTiN膜が得られるため、金属コンタクトまたはキャパシタを形成する際、金属膜の接着層またはバリヤー膜を形成する方法として多用される。

【0006】通常、ソースガスとしてTiCl₄ガスを使用してCVD方法で形成されたTiN膜内には多量の塩素を含有することになる。このように塩素含量の高いTiN膜は高い比抵抗 (resistivity) を示す。また、塩素が下地膜であるTi膜に浸透してTi膜を損傷させるのでTi膜に対して高温のRTN (Rapid Thermal Nitration) 処理またはNH₃プラズマ処理を行わなければならない。

【0007】前述したようにTi膜に対して高温のRTN処理またはNH₃プラズマ処理を行なう場合には次のような問題点が発生される。第1、前記処理工程の追加

によって工程数が増加し、半導体の製造工程が複雑になる。第2、前記処理工程の追加によって別の設備を導入する必要があり、その結果、設備投資の負担が増加される。第3、半導体素子においてシャロージャンクションを具現することが最近の趨勢であり、よってコンタクトホール内部にバリヤー膜として蒸着されるTi膜の許容厚さが制限されている。しかし、高温のRTN処理またはNH₃プラズマ処理によってTi膜内で相当量のTiが消耗される結果が招かれる。その結果、残留Tiの量が少なくなって安定したコンタクト抵抗を確保できない問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、TiN膜を形成する際、TiN膜内における塩素含量を、素子の劣化を招かないほどに十分に低くしうる多層TiN膜の形成方法を提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、工程段階を減らして工程の単純化を実現しうる多層TiN膜の形成方法を提供することにある。

【0010】本発明のさらに他の目的は、前記多層TiN膜の形成方法で形成されたTiN膜を含む半導体素子の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の前記諸目的は、下記(1)～(19)の多層TiN膜の形成方法により達成される。

【0012】(1) TiCl₄対NH₃の第1流量比を形成するよう各々第1流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第1混合ガスに基板を露出させることにより、前記基板上に第1TiN膜を蒸着する段階と、NH₃のみよりなるガスに前記第1TiN膜を露出させることにより、前記第1TiN膜をアニーリングする段階と、前記第1流量比よりも大きいTiCl₄対NH₃の第2流量比を形成するよう各々第2流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第2混合ガスに前記第1TiN膜を露出させることにより、前記第1TiN膜の上に第2TiN膜を蒸着する段階とを含むことを特徴とする多層TiN膜の形成方法。

【0013】(2) NH₃のみよりなるガスに前記第2TiN膜を露出させることにより、前記第2TiN膜をアニーリングする段階と、前記第2流量比よりも小さいTiCl₄対NH₃の第3流量比を形成するよう各々第3流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第3混合ガスに前記第2TiN膜を露出させることにより、前記第2TiN膜の上に第3TiN膜を蒸着する段階とをさらに含むことを特徴とする上記(1)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0014】(3) 前記第2TiN膜は、前記第1TiN膜および前記第3TiN膜よりも厚いことを特徴とする上記(2)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0015】(4) 前記第1TiN膜を蒸着する段階前に、NH₃のみよりなるガスに前記基板を露出させる段階をさらに含むことを特徴とする上記(1)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0016】(5) 前記第1TiN膜を蒸着する前に、530～680℃の温度下で60秒間、NH₃のみよりなるガスに前記基板を露出させる段階をさらに含むことを特徴とする上記(1)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0017】(6) 前記第1流量比は、前記第3流量比と同じであることを特徴とする上記(2)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0018】(7) 前記第1流量比は、0.02～0.05の範囲内で選択されることを特徴とする上記(1)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0019】(8) TiCl₄対NH₃の第1流量比を形成するよう各々第1流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第1混合ガスに基板を露出させることにより、前記基板上に第1TiN膜を蒸着する段階と、前記第1流量比よりも大きいTiCl₄対NH₃の第2流量比を形成するよう各々第2流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第2混合ガスに前記第1TiN膜を露出させることにより、前記第1TiN膜の上に第2TiN膜を蒸着する段階とを含むことを特徴とする多層TiN膜の形成方法。

【0020】(9) NH₃のみよりなるガスに前記第2TiN膜を露出させることにより、前記第2TiN膜をアニーリングする段階と、前記第2流量比よりも小さいTiCl₄対NH₃の第3流量比を形成するよう各々第3流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第3混合ガスに前記第2TiN膜を露出させることにより、前記第2TiN膜の上に第3TiN膜を蒸着する段階とをさらに含むことを特徴とする上記(8)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0021】(10) 前記第2TiN膜は、前記第1TiN膜および前記第3TiN膜よりも厚いことを特徴とする上記(9)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0022】(11) 前記第1TiN膜を蒸着する段階前に、NH₃のみよりなるガスに前記基板を露出させる段階をさらに含むことを特徴とする上記(8)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0023】(12) 前記第1TiN膜を蒸着する前に、530～680℃の温度下で60秒間、NH₃のみよりなるガスに前記基板を露出させる段階をさらに含むことを特徴とする上記(8)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0024】(13) 前記第1流量比は、前記第3流量比と同じであることを特徴とする上記(9)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0025】(14) 前記第1流量比は、0.02～0.05の範囲内で選択されることを特徴とする上記

(9)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0026】(15) 前記第2TiN膜を蒸着する前に、530～680℃の温度下でNH₃よりなるガスに前記第1TiN膜を露出させることにより、前記第1TiN膜をアニーリングする段階をさらに含むことを特徴とする上記(8)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0027】(16) 530～680℃の温度下で、NH₃よりなるガスに前記第2TiN膜を露出させることにより、前記第2TiN膜をアニーリングする段階をさらに含むことを特徴とする上記(15)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0028】(17) 前記第1流量比は、0.02～0.05の範囲内で選択されることを特徴とする請求項16に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0029】(18) 前記第2TiN膜を蒸着する段階前に、530～680℃の温度および3Torr以下の圧力下で、NH₃よりなるガスに前記第1TiN膜を露出させることにより、前記第1TiN膜をアニーリングする段階をさらに含むことを特徴とする上記(8)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0030】(19) 前記第1TiN膜を蒸着する段階前に、530～680℃の温度および0.3Torrの圧力下で、NH₃のみよりなるガスに前記基板を露出させる段階をさらに含むことを特徴とする上記(18)に記載の多層TiN膜の形成方法。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面に基づき本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。

【0032】図1A～図1Fは、本発明の一実施例に係る多層TiN膜を形成する方法を説明するために工程順序通りに各段階のTiN膜の形成状態を示す断面図である。

【0033】図1Aを参照すると、半導体基板(図示せず)上に所定の下地膜10、例えば、Ti膜を形成する。ここで、前記下地膜10はTaOまたはPtの場合もある。次いで、多段階蒸着によって多層TiN膜を形成するための最初の段階として、まずTiCl₄対NH₃の第1流量比を形成するよう各々第1流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第1混合ガスに下地膜10が形成された基板を露出させることにより、前記下地膜10上に第1TiN膜22を蒸着して10～100Åの厚さに形成する。この蒸着工程は530～680℃の温度に行なう。この際、前記第1混合ガス中、TiCl₄ガスがNH₃ガスによって熱的に還元されることによって前記下地膜10上に第1TiN膜22が形成される。

【0034】この際、前記第1混合ガスのうちTiCl₄対NH₃の第1流量比(第1流量のTiCl₄/第1流量のNH₃)が0.02～0.1、好ましくは0.02～0.05、より望ましくは0.03～0.04になるように前記第1混合ガスを構成するTiCl₄ガス及び

NH₃ガスのそれぞれの第1流量を調節する。前記第1TiN膜22の蒸着時の反応圧力条件は0.2~0.5 Torrである。

【0035】前記第1TiN膜22を蒸着する段階前に、NH₃のみよりなるガスに前記基板（前記下地膜10）を露出させる段階をさらに含む（すなわち、前記下地膜10上にNH₃のみよりなるガスを供給するNH₃プリフロー段階を行う）こともある。具体的には、前記第1TiN膜22を蒸着する前に、530~680℃の温度下で60秒間、NH₃のみよりなるガスに前記基板（前記下地膜10）を露出させる段階をさらに含むこともある。より具体的には、前記NH₃プリフロー段階は、530~680℃の温度及び0.3 Torrの圧力下で60秒間行なう。

【0036】図1Bを参照すると、前記第1TiN膜22を蒸着する段階に続く段階として、NH₃のみよりなるガスに前記第1TiN膜22を露出させることにより、前記第1TiN膜22をNH₃ガス雰囲気中でアニーリングする。このために、530~680℃の温度条件下で前記第1TiN膜22上にNH₃のみよりなるガスを供給する。その結果、前記第1TiN膜22の表面または前記第1TiN膜22内の粒界に存在する塩素成分が完全に除去される同時に、塩素が除去された部分は窒素に置き換えられて前記第1TiN膜22の構造が緻密化される。従って、前記第1TiN膜22の内部及び前記下地膜10との界面に塩素成分がほとんど存在しない第1TiN膜22（以下、下地膜保護TiN膜22aとする）が形成される。前記NH₃アニーリングのために、例えば、3 Torrの圧力及び530~680℃の温度条件下でNH₃のみよりなるガスを1000 sccmの量に60秒間供給する。

【0037】前記NH₃アニーリングの後、得られた下地膜保護TiN膜22aでは塩素成分が十分に除去され、塩素が除去された部分は窒素成分に置き換えられることによって前記下地膜保護TiN膜22aの構造が緻密化される。従って、後続工程においてTiCl₄ガスを使用（具体的には、TiCl₄およびNH₃よりなる混合ガスの形態で使用）して前記下地膜保護TiN膜22a上に他のTiN膜を形成する際、TiCl₄ガスから塩素成分が前記下地膜保護TiN膜22aに浸透しにくい。よって、前記下地膜10が塩素成分によって損傷されることを防止しうる。

【0038】図1Cを参照すると、前記第1TiN膜22のNH₃アニーリング段階に続く段階として、TiCl₄対NH₃の第2流量比（好ましくは前記第1流量比よりも大きいTiCl₄対NH₃の第2流量比）を形成するよう各々第2流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第2混合ガスに前記第1TiN膜（下地膜保護TiN膜22a）を露出させることにより、前記第1TiN膜（前記下地膜保護TiN膜22a）の上に第2TiN膜24を

蒸着して所定の厚さに形成する。前記第2TiN膜24の厚さは前記下地膜保護TiN膜22aの厚さを考慮して、形成しようとする多層TiN膜の総厚さに応じて必要な厚さに形成すればよいが、好ましくは前記第2TiN膜は、前記第1TiN膜22（下地膜保護TiN膜22a）よりも厚いことが望ましい（なお、後述する第3TiN膜をさらに形成する場合には、前記第2TiN膜は、前記第1TiN膜および当該第3TiN膜よりも厚いことが望ましい）。また、このときの蒸着条件は、図1Aの第1TiN膜22の蒸着条件と同一である（具体的には、この蒸着工程は、530~680℃の温度で行ない、蒸着時の反応圧力条件は0.2~0.5 Torrである。）。

【0039】図1Dを参照すると、前記第2TiN膜24を蒸着する段階に続く段階として、図1Bと同様な方法で、NH₃のみよりなるガスに前記第2TiN膜24を露出させることにより、前記第2TiN膜24をNH₃ガス雰囲気中でアニーリングする。NH₃アニーリングして、前記第2TiN膜24内に含まれた塩素成分を除去することによって緻密化された構造を有する第2TiN膜24（以下、メインTiN膜24aとする）を形成することができる。

【0040】前記メインTiN膜24aはその内部で塩素成分が十分に除去されて緻密化された構造を有するので、後続工程でTiCl₄ガスを使用（具体的には、TiCl₄およびNH₃よりなる混合ガスの形態で使用）して前記メインTiN膜24a上にさらに他のTiN膜を形成する際、塩素成分の前記メインTiN膜24aの下部への浸透が防止される。

【0041】図1Eを参照すれば、前記第2TiN膜24のNH₃アニーリング段階に続く段階として、図1Aの前記第1TiN膜22の蒸着方法と同様な方法で、TiCl₄対NH₃の第3流量比（好ましくは前記第2流量比よりも小さいTiCl₄対NH₃の第3流量比）を形成するよう各々第3流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第3混合ガスに前記第2TiN膜24（前記メインTiN膜24a）を露出させることにより、前記第2TiN膜24（前記メインTiN膜24a）の上に第3TiN膜26を蒸着する。これにより10~100 Åの厚さに形成する。この場合、前記第3流量比は、前記第1流量比と同じであることが望ましい。

【0042】図1Fを参照すれば、前記第3TiN膜26を蒸着する段階に続く段階として、図1Bと同一な方法で、NH₃のみよりなるガスに前記第3TiN膜26を露出させることにより、前記第3TiN膜26をNH₃ガス雰囲気中でアニーリングすることが望ましい。NH₃アニーリングして、前記第3TiN膜26から塩素成分を除去して緻密化された前記第3TiN膜26（以下、酸素拡散防止TiN膜26aとする）を形成することができる。

【0043】これで、前記下地膜10上に前記下地膜保護TiN膜22a、メインTiN膜24a及び酸素拡散防止TiN膜26aよりなる多層TiN膜20を多段階CVD方法によって形成する。

【0044】前述したように多段階CVD方法によって前記多層TiN膜20を形成した後、後続工程を進行するために前記多層TiN膜20が形成された半導体基板が大気中に露出された時、前記多層TiN膜20の表面をなす前記酸素拡散防止TiN膜26aによって大気中の酸素の前記多層TiN膜20内への浸透が防止される。従って、多段階CVD方法によって形成された前記酸素拡散防止TiN膜26aを含む多層TiN膜20では酸素浸透による比抵抗増加現象を防止しうる。

【0045】前記実施例では多層TiN膜を3段階蒸着工程によって形成するものを説明したが、本発明はこれに限定されない。

【0046】例えば、酸素浸透による比抵抗増加現象が素子に悪影響を及ぼさない程に微小な場合には工程の単純化及びコスト節減のために前記酸素拡散防止TiN膜26aの形成工程は略せる。

【0047】また、前記実施例のように多層TiN膜を3段階蒸着工程によって形成せずに、後述されるように多段階CVD方法によって3層以上の複数の層よりなる多層TiN膜を形成することもできる。

【0048】図2A及び図2Bは、本発明の第2実施例に係る多層TiN膜を形成する方法を説明するために工程順序通りに各工程における状態を示す断面図である。

【0049】図2Aを参照すると、図1Aと同一な方法で、半導体基板（図示せず）上に下地膜50を形成した後、 $TiCl_4$ 対 NH_3 の第1流量比を形成するよう各々第1流量の $TiCl_4$ および NH_3 よりなる第1混合ガスに下地膜50が形成された基板を露出させることにより、前記下地膜50上に第1TiN膜を蒸着して下地膜保護TiN膜62aを10～100Åの厚さに形成する。次いで、図1Aの前記第1TiN膜22の形成方法と同一な方法で、 $TiCl_4$ 対 NH_3 の第2流量比（好ましくは前記第1流量比よりも大きい $TiCl_4$ 対 NH_3 の第2流量比）を形成するよう各々第2流量の $TiCl_4$ および NH_3 よりなる第2混合ガスに前記第1TiN膜（下地膜保護TiN膜62a）を露出させることにより、前記下地膜保護TiN膜62a上に第2TiN膜64を蒸着して10～100Åの厚さに形成する。なお、前記第1TiN膜を蒸着する段階前に、 NH_3 のみよりなるガスに前記基板（前記下地膜50）を露出させる段階をさらに含む（すなわち、前記下地膜50上に NH_3 のみよりなるガスを供給する NH_3 プリフロー段階を行う）こともある。具体的には、前記第1TiN膜を蒸着する前に、530～680℃の温度下で60秒間、 NH_3 のみよりなるガスに前記基板（前記下地膜50）を露出させる段階をさらに含むこともある。より具体的に

は、前記 NH_3 プリフロー段階は、530～680℃の温度及び0.3Torrの圧力下で60秒間行なう。

【0050】図2Bを参照すると、図1Bと同一な方法で、 NH_3 のみよりなるガスに前記第2TiN膜64を露出させることにより、前記第2TiN膜64を NH_3 ガス雰囲気中でアニーリングする。 NH_3 アニーリングして前記第2TiN膜64内に含まれた塩素成分を完全に除去することによって緻密化された第2TiN膜64（以下、第1メインTiN膜64aとする）を形成する。

【0051】その後、前記第1メインTiN膜64aが形成された結果物に対して前記図2AにおけるTiN膜の蒸着段階と図2Bの NH_3 アニーリング段階とを必要分だけ繰返し、前記第1メインTiN膜64a上に第2メインTiN膜（図示せず）、第3メインTiN膜（図示せず）、・・・を順次に形成することによって複数のメインTiN膜よりなるメインTiN膜を所望の厚さに形成する。

【0052】図2A及び図2Bに基づいて説明した第2実施例に係る方法は、図1A～図1Fに基づいて説明した第1実施例に係る方法に比べてその工程時間が長くなることもある。しかし、得られた多層TiN膜内における塩素成分除去及び緻密化効果はさらに向上されう。

【0053】図3A～図3Fは、本発明の第3実施例によって多層TiN膜を形成する方法を説明するために工程順序通りに各工程における状態を示す断面図である。

【0054】図3Aを参照すれば、半導体基板（図示せず）上に下地膜70、例えばTi膜を形成する。次いで、0.02～0.1の範囲内で選択され、比較的小さな $TiCl_4$ 対 NH_3 の第1流量比、即ち比較的低い塩素含有量を有する第1流量比を形成するよう各々第1流量の $TiCl_4$ および NH_3 よりなる第1混合ガスに、0.2～0.5Torrの圧力及び530～680℃の温度条件下でCVD方法によって前記下地膜70を露出させることにより、前記下地膜70上に第1TiN膜72を蒸着して10～100Åの厚さに形成する。望ましくは、前記第1流量比は0.02～0.05、さらに望ましくは0.03～0.04の範囲内で選択される。

【0055】前記第1TiN膜72を蒸着する段階前に、 NH_3 のみよりなるガスに前記基板（前記下地膜70）を露出させる段階をさらに含む（すなわち、前記下地膜70上に NH_3 のみよりなるガスを供給する NH_3 プリフロー段階を行う）こともある。具体的には、前記第1TiN膜72を蒸着する前に、530～680℃の温度下で60秒間、 NH_3 のみよりなるガスに前記基板（前記下地膜70）を露出させる段階をさらに含むこともある。より具体的には、前記 NH_3 プリフロー段階は、530～680℃の温度及び0.3Torrの圧力下で60秒間行なう。

【0056】図3Bを参照すれば、 NH_3 のみよりなる

ガスに前記第1TiN膜72を露出させることにより、前記第1TiN膜72をNH₃ガス雰囲気中で530～680℃の温度にアニーリングする。その結果、前記第1TiN膜72の表面または前記第1TiN膜72内の粒界に存在する塩素成分が完全に除去されると同時に、塩素が除去された部分は窒素成分に置き換えられることによって前記第1TiN膜72の構造が緻密化される。従って、前記第1TiN膜72の内部及び前記下地膜70との界面に塩素成分がほとんど存在しない前記第1TiN膜72（以下、下地膜保護TiN膜72aとする）が形成される。前記NH₃アニーリングのために、例えば、3Torrの圧力及び530～680℃の温度条件下でNH₃ガスを1000sccmの量に60秒間供給する。

【0057】前記下地膜保護TiN膜72aは、比較的低い塩素含量を有する第1混合ガスを使用して前記第1TiN膜72を蒸着し、再び前記第1TiN膜72のNH₃アニーリングによって前記TiN膜72内に残存可能な塩素成分を十分に除去する段階を経て形成されたため、塩素成分がさらに確実に除去された前記下地膜保護TiN膜72aを前記下地膜70と接させることが可能である。また、前記下地膜保護TiN膜72aにおいて塩素が除去された部分はNH₃アニーリングによって窒素成分にて充填されることによって、前記下地膜保護TiN膜72aの構造が緻密化される。従って、後続工程でTiCl₄ガスを使用（具体的には、TiCl₄およびNH₃よりなる混合ガスの形態で使用）して前記下地膜保護TiN膜72a上に他のTiN膜を形成する際、TiCl₄ガスから塩素成分が前記下地膜保護TiN膜72aに浸透しにくい。従って、前記下地膜70の塩素成分による損傷を防止しうる。

【0058】図3Cを参照すれば、0.02～0.1の範囲内で選択され、前記第1流量比より大きいTiCl₄対NH₃の第2流量比（第2流量のTiCl₄/第2流量のNH₃）、即ち前記第1流量比にて供給される第1混合ガスに比べて高い塩素含量を有するように第2流量比を形成するよう各々第2流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第2混合ガスを使用し、CVD方法によって前記第2混合ガスに前記下地膜保護TiN膜72aを露出させることにより、前記下地膜保護TiN膜72a上に第2TiN膜74を蒸着して所定の厚さに形成する。前記第2TiN膜74の厚さは前記下地膜保護TiN膜72aの厚さを考慮して、形成しようとする多層TiN膜の総厚さに応じて必要な厚さに形成すればよいが、好ましくは前記第2TiN膜74は、前記第1TiN膜72（下地膜保護TiN膜72a）よりも厚いことが望ましい（なお、後述する第3TiN膜をさらに形成する場合には、前記第2TiN膜は、前記第1TiN膜および当該第3TiN膜よりも厚いことが望ましい）。このときの蒸着温度及び圧力条件は図3Aの前記第1TiN膜7

2の蒸着時と同一な条件（具体的には、この蒸着工程は、530～680℃の温度で行ない、蒸着時の反応圧力条件は0.2～0.5Torrである。）とする。

【0059】図3Dを参照すれば、図3Bと同一な方法で、NH₃のみよりなるガスに前記第2TiN膜74を露出させることにより、前記第2TiN膜74をNH₃ガス雰囲気中でアニーリングする。NH₃アニーリングして前記第2TiN膜74内に含まれた塩素成分を除去することによって緻密化された構造を有する前記第2TiN膜74（以下、メインTiN膜74aとする）を形成する。

【0060】図3Eを参照すれば、図3Aの前記第1TiN膜72の形成方法と同一な方法で、第3混合ガスに前記メインTiN膜74aを露出させることにより、前記メインTiN膜74a上に第3TiN膜76を蒸着して10～100Åの厚さに形成する。但し、ここでは0.02～0.1の範囲内で選択され、前記第2流量比より小さいTiCl₄対NH₃の第3流量比（第3流量のTiCl₄/第3流量のNH₃）、即ち前記第2流量比にて供給される第2混合ガスより低い塩素含量を有するように前記第3流量比を形成するよう各々第3流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第3混合ガスを使用する。この場合、前記第3流量比は、前記第1流量比と同じであることが望ましい。

【0061】図3Fを参照すれば、図3Bと同一な方法で、NH₃のみよりなるガスに前記第3TiN膜76を露出させることにより、前記第3TiN膜76をNH₃ガス雰囲気中でアニーリングする。NH₃アニーリングして前記第3TiN膜76から塩素成分を除去して緻密化された前記第3TiN膜76（以下、酸素拡散防止TiN膜76aとする）を形成する。

【0062】これで、前記下地膜70上に前記下地膜保護TiN膜72a、メインTiN膜74a及び酸素拡散防止TiN膜76aよりなる多層TiN膜78を多段階CVD方法によって形成する。

【0063】図3E及び図3Fを参照して説明した前記酸素拡散防止TiN膜76aの形成段階は場合に応じて略せる。

【0064】前述したように多段階CVD方法で前記多層TiN膜78を形成した後、後続工程を進行するために前記多層TiN膜78が形成された半導体基板が大気中に露出された時、前記多層TiN膜78は緻密な構造を成すため、大気中の酸素の前記多層TiN膜78内への浸透が防止される。従って、多段階CVD方法によって形成された前記多層TiN膜78では酸素浸透に伴う比抵抗増加現象を防止しうる。

【0065】図4A～図4Cは本発明の第4実施例に係る多層TiN膜を形成する方法を説明するために工程順序通りに各工程における状態を示す断面図である。

【0066】図4Aを参照すれば、半導体基板（図示せ

ず)上に下地膜80、例えばTi膜を形成する。次いで、0.02~0.1の範囲内で選択され、比較的小さいTiCl₄対NH₃の第1流量比、即ち比較的低い塩素含量を有する第1流量比を形成するよう各々第1流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第1混合ガスに、0.2~0.5 Torrの圧力及び530~680℃の温度条件下でCVD方法によって前記下地膜80を露出させることにより、前記下地膜80上に第1TiN膜82を蒸着して10~100Åの厚さに形成する。望ましくは、前記第1流量比は0.02~0.05、より望ましくは0.03~0.04の範囲内で選択される。

【0067】前記第1TiN膜82を蒸着する段階前に、NH₃のみよりなるガスに前記基板(前記下地膜80)を露出させる段階をさらに含む(すなわち、前記下地膜80上にNH₃のみよりなるガスを供給するNH₃プリフロー段階を行う)こともある。具体的には、前記第1TiN膜82を蒸着する前に、530~680℃の温度下で60秒間、NH₃のみよりなるガスに前記基板(前記下地膜80)を露出させる段階をさらに含むこともある。より具体的には、前記NH₃プリフロー段階は、530~680℃の温度及び0.3 Torrの圧力下で60秒間行なう。

【0068】図4Bを参照すれば、0.02~0.1の範囲内で選択され、前記第1流量比より大きいTiCl₄対NH₃の第2流量比、即ち前記第1流量比にて供給される第1混合ガスに比べて高い塩素含量を有するよう第2流量比を形成するよう各々第2流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第2混合ガスを使用し、CVD方法によって前記第2混合ガスに前記第1TiN膜82を露出させることにより、前記第1TiN膜82上に第2TiN膜84を蒸着して所定の厚さに形成する。前記第2TiN膜84の厚さは前記第1TiN膜82の厚さを考慮して、形成しようとする多層TiN膜の総厚さに応じて必要な厚さに形成すればよいが、好ましくは前記第2TiN膜84は、前記第1TiN膜82(下地膜保護TiN膜82a)よりも厚いことが望ましい(なお、第3TiN膜をさらに形成する場合には、前記第2TiN膜は、前記第1TiN膜および当該第3TiN膜よりも厚いことが望ましい)。この時の蒸着温度及び圧力条件は図4Aの前記第1TiN膜82の形成時と同一な条件(具体的は、この蒸着工程は、530~680℃の温度で行ない、蒸着時の反応圧力条件は0.2~0.5 Torrである。)とする。本実施例では、第2TiN膜84の蒸着段階前に、第1TiN膜82のNH₃アニーリングを行っていないが、第1TiN膜82が割合に低い塩素含量を有する第1混合ガスを使用して形成されているため、低い塩素成分を含有する第1TiN膜82が下地膜80と接することになる。そのため、前記下地膜80が塩素成分により損傷されることを減らすことができるものである。

【0069】図4Cを参照すれば、NH₃のみよりなるガスに前記第2TiN膜84を露出させることにより、前記第1TiN膜82及び第2TiN膜84が順次に積層された結果物をNH₃ガス雰囲気中で530~680℃の温度にアニーリングする。前記NH₃アニーリングのために、例えば3 Torrの圧力及び530~680℃の温度条件下でNH₃のみよりなるガスを1000 sccmの量に60秒間供給する。その結果、前記第1TiN膜82及び第2TiN膜84内の粒界またはその表面に存在する塩素成分が完全に除去されると同時に、塩素が除去された部分は窒素成分にて充填されることにより緻密化された前記第1TiN膜82(以下、下地膜保護TiN膜82aとする)及び前記第2TiN膜84(以下、メインTiN膜84aとする)よりなる多層TiN膜88が得られる。

【0070】本実施例では前記第1TiN膜82を蒸着して形成した後、前記第2TiN膜84を蒸着して形成する前に前記第1TiN膜82をNH₃アニーリングする段階を省いたが、この方法によっても前記多層TiN膜88はその表面及び内部で塩素成分が十分に除去された緻密化された構造をなすことになる。従って、大気中に露出されても、酸素の前記多層TiN膜88内への浸透が防止される。よって、多段階CVD方法で形成された前記多層TiN膜88では酸素浸透に伴う比抵抗増加現象を防止しうる。

【0071】さらに、本実施例でも、さらに、図4Aの前記第1TiN膜の形成方法と同一な方法で、第3混合ガスに前記メインTiN膜を露出させることにより、前記メインTiN膜上に第3TiN膜を蒸着して10~100Åの厚さに形成してもよい。但し、ここでは0.02~0.1の範囲内で選択され、前記第2流量比より小さいTiCl₄対NH₃の第3流量比(第3流量のTiCl₄/第3流量のNH₃)、即ち前記第2流量比にて供給される第2混合ガスより低い塩素含量を有するよう前記第3流量比を形成するよう各々第3流量のTiCl₄およびNH₃よりなる第3混合ガスを使用する。この場合、前記第3流量比は、前記第1流量比と同じであることが望ましい。

【0072】さらに、図4Cと同一な方法で、NH₃のみよりなるガスに前記第3TiN膜を露出させることにより、前記第3TiN膜をNH₃ガス雰囲気中でアニーリングしてもよい。NH₃アニーリングして前記第3TiN膜から塩素成分を除去することにより緻密化された前記第3TiN膜(以下、酸素拡散防止TiN膜とする)を形成することができる。

【0073】図5は、本発明に係る多段階CVD方法によって形成された多層TiN膜と、従来の方法によって形成されたTiN膜における比抵抗を比較した結果を示すグラフである。

【0074】図5において、(a)は本発明に係る多段

階蒸着方法によって形成された多層TiN膜の場合である。具体的に説明すれば、50Åの厚さを有するTiN膜をCVD方法によって形成した後、得られたTiN膜をNH₃アニーリングする過程を連続的に10回繰返し、総厚さが500Åの多層TiN膜を形成した場合を示すものである。(b)及び(c)は500Åの厚さを有するTiN膜をCVD方法によって1段階に蒸着した後、NH₃ガスを供給した場合である。具体的に、

(b)はNH₃アニーリングのために680℃の温度及び3 Torrの比較的高い圧力条件下でNH₃ガスを1000 sccmの量にて供給した場合であり、(c)はNH₃アニーリングのために680℃の温度及び0.3 Torrの比較的低い圧力条件下でNH₃ガスを400 sccmの量にて供給した場合である。(d)は500Åの厚さを有するTiN膜をCVD方法によって1段階に蒸着し、NH₃ガス供給段階を省いた場合である。

【0075】図5の結果から、本発明に係る多段階蒸着方法によって形成された多層TiN膜の場合は従来の他の方法に比べて比抵抗が余程低い結果が得られることが分かる。

【0076】結果的に、本発明によって多段階CVD方法で形成された多層TiN膜は塩素含量が極端に低く、大気中に露出された時、酸素の置換による比抵抗の立上りがほとんどないことが分かる。

【0077】また、Ti膜を形成した後、RTN処理またはNH₃プラズマ処理を別に行なわなくても本発明に係る多段階CVD方法で前記Ti膜上に多層TiN膜を形成することによって、TiN膜の形成時、Ti膜が塩素成分によって損傷されることが全然発生しないので、TiN膜のリフティング現象が抑制される。結果的に、多段階CVD方法で塩素含量の低いTiN膜を形成することによって、比抵抗の低いTiN膜の形成が可能である。

【0078】従って、前述したような方法で形成される多層TiN膜を金属コンタクトにおけるバリヤー膜で採用する場合には、コンタクト抵抗を低くしうる。

【0079】図6A～図6Eは、本発明の望ましい実施例に係る半導体素子の製造方法を説明するために工程順序通りに各工程における半導体素子の形成状態を示す断面図である。

【0080】図6Aを参照すれば、上部に導電層(図示せず)が形成された半導体基板100上に前記導電層を一部露出させるコンタクトホールHを備えた層間絶縁膜110を形成する。

【0081】図6Bを参照すれば、前記コンタクトホールHが形成された結果物上にTi膜120をスパッタリング方法またはCVD方法によって約300～900Åの厚さに形成する。

【0082】図6Cを参照すれば、前記Ti膜120上にTiCl₄ガス及びNH₃ガスよりなるソースガス(Ti

iCl₄対NH₃の所定の流量比を形成するよう各々所定の流量のTiCl₄およびNH₃よりなる所定の混合ガス)を使用して多段階CVD方法によって多層TiN膜130を形成する。

【0083】前記多層TiN膜130は、第1実施例と同一な方法でTi膜保護TiN膜132、メインTiN膜134及び酸素拡散防止TiN膜136を形成することによって得られる。但し、前記メインTiN膜134は単一段階のCVD工程によって形成された単一膜にも、多段階CVD工程によって形成された多層膜にも形成しうる。

【0084】前記メインTiN膜134を多層膜に形成する場合には、前記Ti膜保護TiN膜132上にTiN膜をCVD方法で10～100Åの厚さに形成した後、これをNH₃アニーリングして前記TiN膜内の塩素成分を除去すると同時に、前記TiN膜を緻密化する段階を必要な回数分繰返して所望の厚さのメインTiN膜134を形成する。

【0085】本実施例では前記多層TiN膜130がTi膜保護TiN膜132、メインTiN膜134及び酸素拡散防止TiN膜136よりなると説明したが、本発明はこれに限定されない。

【0086】例えば、酸素浸透に伴う比抵抗増加現象が素子に悪影響を及ぼさない程度に微小な場合には工程単純化及びコスト節減のために前記酸素拡散防止TiN膜136は省ける。

【0087】図6Dを参照すれば、前記多層TiN膜130が形成された結果物上に前記コンタクトホールHの内部が充填されるように金属物質、例えばWを蒸着して金属層140を形成する。

【0088】図6Eを参照すれば、前記金属層140が形成された結果物をCMP (Chemical Mechanical Polishing)方法で研磨して前記層間絶縁膜110の上面を露出させると同時に、前記コンタクトホールH内には前記Ti膜120及び多層TiN膜130よりなるバリヤー膜と、前記バリヤー膜上の金属プラグ140aを形成する。

【0089】前述したように、半導体素子のコンタクトを形成する際、Ti/TiN構造のバリヤー膜を構成するTiN膜として多段階CVD方法によって形成された多層TiN膜を使用すれば、Ti膜の形成後RTN処理のような後続処理を行なわなくても塩素成分を含有しない多層TiN膜によってTi膜の損傷を防止できだけでなく、Ti膜上でTiN膜がリフトされる現象を防止でき、TiN膜内における比抵抗を著しく低くしうる。

【0090】本実施例に係る半導体素子の製造方法では第1実施例に係る多層TiN膜の形成方法を適用する場合に対してのみ説明したが、本発明はこれに限定されず、本発明の詳細な説明に開示されている他の全ての方法及び当業者によって本発明の範囲内で変形及び変更可

能な他の方法によって形成される多層TiN膜を半導体素子のコンタクト形成工程に適用しうる。

【0091】

【発明の効果】 前述したように、本発明に係る多段階CVD方法によって多層TiN膜を形成すれば、TiN膜内で塩素成分を完全に除去し、TiN膜の構造を緻密化しうる。従って、TiN膜の蒸着工程時ソースガス(TiCl₄およびNH₃よりなる混合ガス)のTiCl₄ガスからの塩素成分の下地膜のTiN膜内への浸透を防止し、よって下地膜が塩素原子によって損傷されることを防止し、かつその上に形成されるTiN膜がリフトされる現象を防止しうる。

【0092】 また、本発明の方法に係る多段階CVD方法で形成された多層TiN膜は塩素成分が十分に除去された緻密化された構造を有するので、TiN膜内における比抵抗が著しく低くなる。従って、本発明の方法によって形成された多層TiN膜をコンタクトのバリヤー膜として採用する場合には、コンタクトの抵抗を下げられ、バリヤー膜の段差が優秀なのでコンタクト内にボイドが形成される現象を防止しうる。

【0093】 以上、本発明を望ましい実施例に基づき詳しく説明したが、本発明は前記実施例に限定されず、本発明の技術的思想内で当業者によって多様な変形が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1実施例に係る多層TiN膜の形成方法を説明するための断面図である。

【図2】 本発明の第2実施例に係る多層TiN膜の形

成方法を説明するための断面図である。

【図3】 本発明の第3実施例に係る多層TiN膜の形成方法を説明するための断面図である。

【図4】 本発明の第4実施例に係る多層TiN膜の形成方法を説明するための断面図である。

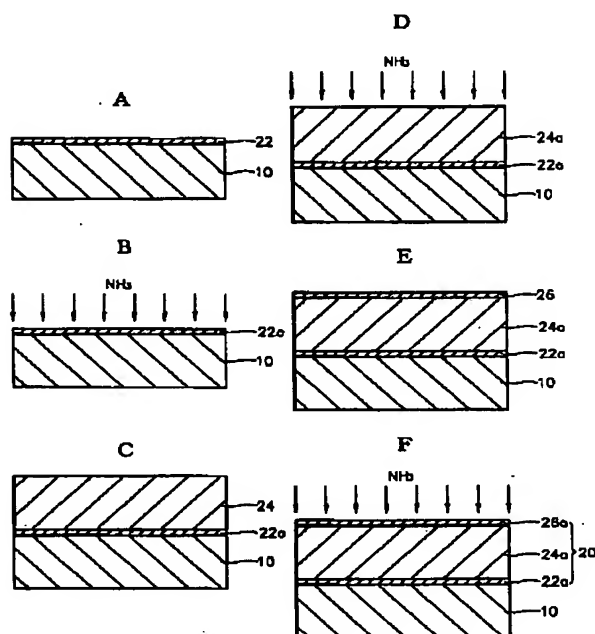
【図5】 本発明によって形成された多層TiN膜と従来の方法によって形成されたTiN膜の比抵抗を示すグラフである。

【図6】 本発明の望ましい実施例に係る半導体素子の製造方法を説明するための断面図である。

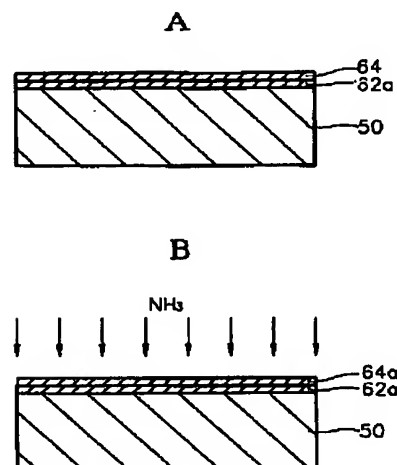
【符号の説明】

10、50、70、80…下地膜、
20、78、88、130…多層TiN膜、
22、72、82…第1TiN膜、
22a、62a、72a、82a…下地膜保護TiN膜、
24、64、74、84…第2TiN膜、
24a、74a、84a、134…メインTiN膜、
26、76…第3TiN膜、
26a、76a、136…酸素拡散防止TiN膜、
64a…第1メインTiN膜、
100…半導体基板、
110…層間絶縁膜、
120…Ti膜、
132…Ti膜保護TiN膜、
140…金属層、
140a…金属プラグ、
H…コンタクトホール。

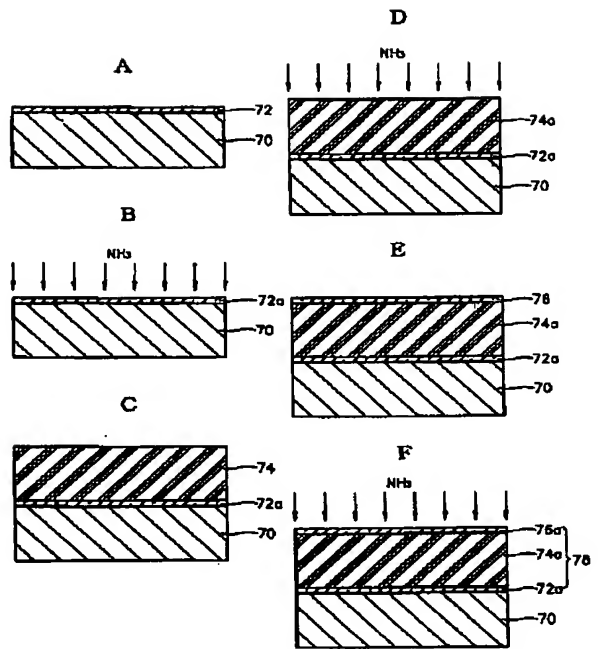
【図1】



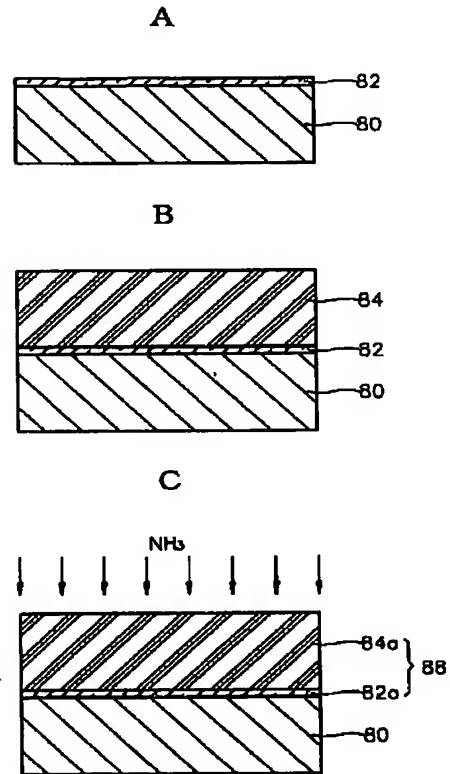
【図2】



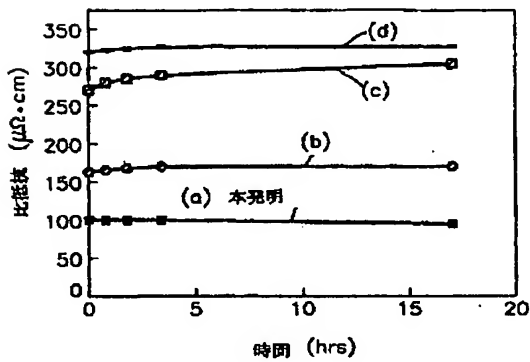
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

